

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 4 月 10 日 (10.04.2003)

PCT

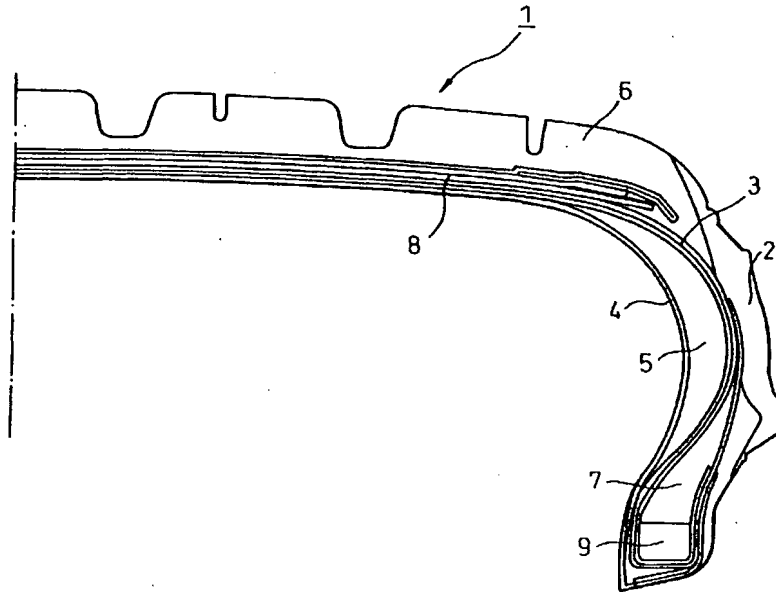
(10) 国際公開番号
WO 03/029029 A1

- (51) 国際特許分類: B60C 5/14, 17/00, 1/00 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金成大輔 (KANENARI, Daisuke) [JP/JP]; 〒254-8601 神奈川県 平塚市 追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 山川 賀津人 (YAMAKAWA, Kazuto) [JP/JP]; 〒254-8601 神奈川県 平塚市 追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/08886
- (22) 国際出願日: 2002 年 9 月 2 日 (02.09.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 育和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (30) 優先権データ:
特願 2001-269232 2001 年 9 月 5 日 (05.09.2001) JP
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8685 東京都港区新橋 5 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

[続葉有]

(54) Title: PNEUMATIC TIRE HAVING RUN FLAT CAPABILITY

(54) 発明の名称: ランフラット性能を有する空気入りタイヤ



(57) Abstract: A pneumatic tire of run flat capability having a reinforcing rubber layer of a crescent form in the side portion thereof, wherein the inner liner thereof comprises a thermoplastic elastomer composition which contains (A) at least one thermoplastic resin having a coefficient of air permeation of $100 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ or less and a Young's modulus of more than 500 MPa and (B) at least one elastomer component having a coefficient of air permeation of $50 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ or more and a Young's modulus of 500 MPa or less, in respective amounts of 30 wt % or more relative to the total polymer component, and has a coefficient of air permeation of $100 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ or less.

[続葉有]



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

サイド部に三日月状の補強ゴム層を備えたタイヤにおいて、インナーライナーを (A) 空気透過係数が $100 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下でヤング率が 500 MPa 超の少なくとも1種の熱可塑性樹脂と、(B) 空気透過係数が $50 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以上でヤング率が 500 MPa 以下の少なくとも1種のエラストマー成分を、全ポリマー成分に対しそれぞれ30重量%以上含み、かつ空気透過係数が $100 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下である熱可塑性エラストマー組成物で構成したランフラット性能を有する空気入りタイヤ。

明 細 書

ランフラット性能を有する空気入りタイヤ

技術分野

本発明は、ランフラット性能を有する空気入りタイヤに関し、更に詳しくは、インナーライナー、更には補強ゴムに、特定の部材を用いることにより、大幅にタイヤの軽量化を図ると共に発熱を低減し、かつパンク時の走行距離を伸ばすことができる空気入りタイヤに関する。

背景技術

従来より、パンクやバーストなどによって内圧が急激に低下しても一定距離を走行できるランフラット性を付加するため、例えば図1に示すように、空気入りタイヤ1のサイドウォール部2においてカーカス3とインナーライナー層4との間に、三日月状の補強ゴム5を挿入した安全タイヤが知られている。なお図1において、6はキャップトレッドを示し、7はビードフィラーを示し、8はベルト層を示し、9はビードを示す。かかる構成で空気入りタイヤのパンク時でも走行できるようにするためには、補強ゴム層5を一定以上の厚さにすればよいが、あまり厚くすると重量が増加してしまうという問題があった。また、空気の抜けた状態で走行すると、サイド部2が大きく撓む上に発熱するため、発熱の大きいブチルゴムのインナーライナー層4がすぐに剥がれて破壊してしまい、補強ゴム層5が壊れる前にパンクを修理しても、もはやタイヤを再使用できなくなる場合があるという問題もあった。

発明の開示

従って、本発明は、上記の問題を解決して、タイヤの軽量化を図ると共に発熱を抑えかつタイヤパンク時の走行距離を伸ばすことができるランフラット性能を有する空気入りタイヤを提供することを目的とする。

本発明に従えば、サイド部に三日月状の補強ゴム層を備えたタイヤにおいて、インナーライナーを（Ａ）空気透過係数が $100 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下でヤング率が 500 MPa 超の少なくとも１種の熱可塑性樹脂と、（Ｂ）空気透過係数が $50 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以上でヤング率が 500 MPa 以下の少なくとも１種のエラストマー成分を、全ポリマー成分に対しそれぞれ 30 重量％以上含み、かつ空気透過係数が $100 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下である熱可塑性エラストマー組成物で構成したランフラット性能を有する空気入りタイヤが提供される。

本発明に従えば、また、前記熱可塑性エラストマー組成物で構成したインナーライナーと、カーカス及び補強ゴム層とを、カルボキシル基、エポキシ基又はイソシアネート基を有するポリマー 30 重量部以上と、スチレンーブタジエンスチレン系共重合体もしくはスチレンーイソプレンスチレン系共重合体又はそれらの部分水添物との合計 100 重量部に、粘着付与樹脂 $20 \sim 150$ 重量部を配合した粘接着剤で加硫接着させたランフラット性能を有する前記空気入りタイヤが提供される。

本発明によれば、更にサイド部の三日月状の補強ゴムを、共役ジエン単位の含有量が 30 重量％以下であるエチレン性不飽和ニトリル共役ジエン系高飽和ゴム 40 重量部以上を含むゴムの合計ゴム量 100 重量部に対し、エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩 12

0重量部以下と、有機過酸化物とを配合したゴム組成物で構成したランフラット性能を有する前記空気入りタイヤが提供される。

本発明によれば、更にまた三日月状の補強ゴムとカーカスとの間に、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム及び共役ジエン-芳香族ビニル共重合体ゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種のジエン系ゴム50～85重量部及び共役ジエン単位の含有量が30重量%以下であるエチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系高飽和ゴム15～50重量部の合計ゴム量100重量部に、エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩10～60重量部と、有機過酸化物0.3～10重量部と、アクリル基、メタクリル基又はアリル基を有し、かつ室温で液体である共架橋剤5～50重量部とを含むゴム組成物を配置したランフラット性能を有する前記空気入りタイヤが提供される。

図面の簡単な説明

以下、図面を参照して本発明を具体的に説明する。図1はサイド補強タイプのランフラット性能を有する空気入りタイヤの断面を示す図面である。

発明を実施するための形態

本発明において、(A) 空気透過係数が $100 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下、好ましくは $0.1 \times 10^{-12} \sim 10 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ でヤング率が500MPa超、好ましくは510～3000MPaの少なくとも1種の熱可塑性樹脂と、(B) 空気透過係数が $50 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以上、好ましくは $50 \times 10^{-12} \sim 100 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$

gでヤング率が500MPa以下、好ましくは0.01~100MPaの少なくとも1種のエラストマー成分を、全ポリマー成分に対しそれぞれ30重量%以上、好ましくは40~70重量%含み、かつ空気透過係数が $100 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下、好ましくは $3 \times 10^{-12} \sim 60 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ である熱可塑性エラストマー組成物をタイヤのインナーライナーに用いると、蓄熱の大きい従来のブチルゴムのインナーライナーを薄いフィルム状の熱可塑性エラストマーに置き換えられるので、タイヤにおける発熱の低減と重量の低減が可能となる。また、タイヤのサイド補強ゴムを、共役ジエン単位の含有量が30重量%以下、好ましくは10~25重量%であるエチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系高飽和ゴム40重量部以上、好ましくは40~60重量部を含む合計ゴム量100重量部に対し、エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩120重量部以下、好ましくは20~80重量部と、有機過酸化剤とを配合したゴム組成物とすることで、よりサイド補強ゴムを薄くしてもランフラット性能を維持できるので更にタイヤの重量を低減することができる。

前記特定の熱可塑性エラストマー組成物からなるインナーライナーと、前記特定のゴム組成物からなる補強ゴム層及びカーカスとの間に、カルボキシル基、エポキシ基又はイソシアネート基を有するジエン系ポリマーと粘着付与樹脂とを含む粘接着剤層を配置することで、特にサイド部分において前記ゴム組成物と前記熱可塑性エラストマー組成物が強固に接着し、ゼロ圧でのタイヤ走行においてもインナーライナーの剥離が大幅に改善され、タイヤのランフラット走行性を大幅に改良することが可能になった。

本発明によるランフラット性能を有する空気入りタイヤのインナーライナー部材に用いる前記熱可塑性エラストマー組成物に (A)

成分として配合される熱可塑性樹脂は、空気透過係数が 100×10^{-12} 、好ましくは $0.1 \times 10^{-12} \sim 10 \times 10^{-12}$ cc・cm / cm²・sec・cmHg 以下で、ヤング率が500MPa超、好ましくは510～3000MPaの少なくとも1種の熱可塑性樹脂が用いられ、その配合量は、全ポリマー成分に対して30重量%以上、好ましくは30～60重量%である。

そのような熱可塑性樹脂成分(A)としては、例えば、以下のよう熱可塑性樹脂及びこれらの、又はこれらを含む任意の樹脂組成物を挙げることができる。これらに、可塑剤、軟化剤、充填剤、補強剤、加工助剤、安定剤、酸化防止剤等の汎用の添加剤が添加された熱可塑性樹脂組成物でもよい。

ポリアミド系樹脂(例えば、ナイロン6(N6)、ナイロン66(N66)、ナイロン46(N46)、ナイロン11(N11)、ナイロン12(N12)、ナイロン610(N610)、ナイロン612(N612)、ナイロン6/66共重合体(N6/66)、ナイロン6/66/610共重合体(N6/66/610)、ナイロンMXD6、ナイロン6T、ナイロン6/6T共重合体、ナイロン66/PP共重合体、ナイロン66/PPS共重合体)、ポリエステル系樹脂(例えば、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンイソフタレート(PEI)、PET/PEI共重合体、ポリアリレート(PAR)、ポリブチレンナフタレート(PBN)、液晶ポリエステル、ポリブチレンテレフタレート/ポリテトラメチレングリコール共重合体、ポリオキシアルキレンジイミドジ酸/ポリブチレンテレフタレート共重合体等の芳香族ポリエステル)、ポリニトリル系樹脂(例えば、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリル/スチレン共重合体(AS)、メタクリロニ

トリル／スチレン共重合体、メタクリロニトリル／スチレン／ブタジエン共重合体)、ポリ(メタ)アクリレート系樹脂(例えば、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリメタクリル酸エチル)、ポリビニル系樹脂(例えば、酢酸ビニル(EVA)、ポリビニルアルコール(PVA)、ビニルアルコール／エチレン共重合体(EVOH)、ポリ塩化ビニリデン(PDVC、ポリ塩化ビニル(PVC)、塩化ビニル／塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン／メチルアクリレート共重合体)、セルロース系樹脂(例えば、酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース)、フッ素系樹脂(例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニル(PVF)、ポリクロロフルオロエチレン(PCTFE)、テトラフロロエチレン／エチレン共重合体(ETFE))、イミド系樹脂(例えば、芳香族ポリイミド(PI))などを挙げることができる。好ましい熱可塑性樹脂はポリアミド系樹脂である。

本発明に係るランフラット性能を有する空気入りタイヤのインナーライナー部材に用いる前記熱可塑性エラストマー組成物に(B)成分として配合されるエラストマー成分は、空気透過係数が $50 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以上、好ましくは $50 \times 10^{-12} \sim 100 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ で、ヤング率が500MPa以下、好ましくは0.01～100MPaの少なくとも1種のエラストマーもしくはそれらの任意のブレンド、又はこれらにエラストマーの分散性や耐熱性などの改善その他のために一般的にエラストマーに配合される補強剤、充填剤、架橋剤、軟化剤、老化防止剤、加工助剤などの汎用の配合剤を必要量添加したエラストマー組成物で、その配合量は、全ポリマー成分に対し30重量%以上、好ましくは40～70重量%となる量である。

そのようなエラストマー成分を構成するエラストマーとしては、上記空気透過係数及びヤング率を有するものであれば特に限定されないが、例えば、以下のものを挙げることができる。

ジエン系ゴム及びその水添物（例えば、NR、IR、エポキシ化天然ゴム、SBR、BR（高シスBRおよび低シスBR）、NBR、水素化NBR、水素化SBR）、オレフィン系ゴム（例えば、エチレンプロピレンゴム（EPDM、EPM）、マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム（M-EPM）、ブチルゴム（IIR）、イソブチレンと芳香族ビニルまたはジエン系モノマー共重合体、アクリルゴム（ACM）、アイオノマー）、含ハロゲンゴム（例えば、Br-IIR、Cl-IIR、イソブチレンパラメチルスチレン共重合体の臭素化物（Br-IPMS）、クロロブレンゴム（CR）、ヒドリンゴム（CHR、CHC）、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、塩素化ポリエチレン（CM）、マレイン酸変性塩素化ポリエチレン（M-CM）、シリコンゴム（例えば、メチルビニルシリコンゴム、ジメチルシリコンゴム、メチルフェニルビニルシリコンゴム）、含硫黄ゴム（例えば、ポリスルフィドゴム）、フッ素ゴム（例えば、ビニリデンフルオライド系ゴム、含フッ素ビニルエーテル系ゴム、テトラフルオロエチレン-プロピレン系ゴム、含フッ素シリコン系ゴム、含フッ素ホスファゼン系ゴム）、熱可塑性エラストマー（例えば、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー）等を挙げることができる。好ましいエラストマー成分はイソブチレン系ゴム又はその変成物（例えばIIR、Br-IIR、Cl-IIR、Br-IPMSである。

本発明のランフラット性能を有する空気入りタイヤのインナーライナーに用いる熱可塑性エラストマー組成物における前記熱可塑性

樹脂（Ａ）とエラストマー成分（Ｂ）との組成比は、フィルムの厚さ、耐空気透過性、柔軟性のバランスで適宜決めればよいが、好ましい範囲は重量比で１０／９０～９０／１０、更に好ましくは、２０／８０～８５／１５である。

本発明のランフラット性能を有する空気入りタイヤにおけるインナーライナーとカーカス及び補強ゴムとを加硫接着させるために用いる粘接着剤を構成するカルボキシ基、エポキシ基又はイソシアネート基を有するポリマー成分としては、例えば、NR、SBR、BR、IR、IIR、EPDM、SBS、SIS、SIBS、SIPS、PE、EEAなどのポリマーを無水マレイン酸変性もしくはカルボキシル変性したものや、それらのポリマーにアクリル酸（AA）、メタクリル酸（MA）、アリルグリシジルエーテル（AGE）、グリシジルメタクリレート（GMA）などを共重合させたもの、又は過酢酸を反応させてエポキシ化したもの等が挙げられる。イソシアネート基を有するポリマーは、分子内又は分子末端に水酸基を持つポリマーに過剰のジールもしくはトリイソシアネートなどを加えて反応させることで生成可能である。この中でも、加工性などの点から熱可塑性を持つエラストマー、例えば無水マレイン化SBS、E-GMA-VA、E-GMA-MA、エポキシ化SBSや、無水マレイン化BR、無水マレイン化IRなどが好ましい。また、これらポリマー成分の配合量は、３０重量部以上、好ましくは３０～７０重量部配合することが適当である。この配合量が３０重量部未満であると、熱可塑性エラストマーに対する接着性が不十分となる。

また、上記粘接着剤に配合する粘着付与樹脂としては、例えばテルペン樹脂、ピネン樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、水素添加テルペン樹脂、テルペンフェノール共重合体樹脂、スチレン樹脂、ロジンエステル系樹脂、クマロンインデン樹脂、石油樹脂等が挙げられ

る。この粘着付与樹脂は、ポリマーとの相溶性、被着体との相溶性に応じて選択されるが、特に、テルペン系樹脂、その誘導体（例えばテルペン樹脂、ピネン樹脂、ジペンテン樹脂）、又はそれらの変成物（例えば芳香族変性テルペン樹脂、水素添加テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂）並びにロジンエステル系樹脂等が好ましい。また、これら粘着付与樹脂の配合量は、粘接着剤を構成するポリマー成分100重量部に対し、20～150重量部であるのが好ましく、30～100重量部が更に好ましい。この配合量が20重量部未満であると、タイヤ成形時のタックが不足し、150重量部を超えると、粘接着剤の凝集力が不足してタイヤ成形時に粘接着剤が凝集破壊を起こす恐れがある。

本発明のランフラット性能を有する空気入りタイヤでは、更に、サイド部の三日月状の補強ゴムに、共役ジエン単位の含有量が30重量%以下、好ましくは10～25重量%であるエチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系高飽和ゴムを40重量部以上、好ましくは40～60重量部含むゴム合計100重量部に対し、エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩120重量部以下、好ましくは20～80重量部と有機過酸化物を配合したゴム組成物を用いることが、補強ゴムの体積を減らすことができ、それによってタイヤの大幅な軽量化が達成されるので好ましい。

前記のエチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系高飽和ゴムは、既に公知のものであり、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのエチレン性不飽和ニトリルと1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンなどの共役ジエンとの共重合体、これら2種の単量体と共重合可能な単量体、例えばビニル芳香族化合物、(メタ)アクリル酸、アルキル(メタ)アクリレート、アルコキシアルキル(メタ)アクリレート、シアノアルキル(メタ)アクリレ

ートなどとの多元共重合体であって、具体的には、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-イソプレン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-イソプレン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-アクリレート共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-アクリレート-メタクリル酸共重合ゴム等を挙げることができる。これらのゴムは、エチレン性不飽和ニトリル単位を10～50重量%、好ましくは20～35重量%含み、共役ジエン単位の部分水素化等の手段により共役ジエン単位を30重量%以下、好ましくは10～25重量%としたものである。

本発明において使用するエチレン性不飽和カルボン酸の金属塩としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸などの不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチルなどの不飽和ジカルボン酸のモノエステルなどの亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムなどの金属塩をあげることができる。好ましいエチレン性不飽和カルボン酸の金属塩は(メタ)アクリル酸亜鉛(正しくはジ(メタ)アクリル酸亜鉛)である。

本発明でのエチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系高飽和ゴムに所定量のエチレン性不飽和カルボン酸の金属塩を混合する方法は特に限定されないが、通常ゴム工業において用いられるロール、バンバリー、ニーダー、1軸混練機、2軸混練機などの混合機を使用することができる。また、エチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系高飽和ゴムに直接、例えば(メタ)アクリル酸亜鉛を混合する方法の外に、先ずこれに、例えば酸化亜鉛、炭酸亜鉛などの亜鉛化合物を配合し、十分に分散させた後に(メタ)アクリル酸を混合又は吸収させ、ポリマー中で(メタ)アクリル酸亜鉛を生成させる方法を採用してもよく、この方法は(メタ)アクリル酸亜鉛の非常によい

分散が得られるので好ましい。また、エチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系高飽和ゴムに（メタ）アクリル酸亜鉛と亜鉛化合物が予め分散されている組成物を用いるのも好ましく、そのようなものは、日本ゼオン製の「ZSC」（商標名）シリーズ、例えばZSC 2295、ZSC 2295N、ZSC 2395、ZSC 2298などとしても入手可能である。

また、本発明では、エチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系高飽和ゴムが有機過酸化物で架橋されているものが用いられる。有機過酸化物としては、通常のゴムの過酸化物加硫に使用されているものを用いることができ、例えば、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2,5-ジメチル（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキシン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-モノ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、 α 、 α' -ビス（*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル）ベンゼンなどが挙げられる。これらの有機過酸化物は、1種又はそれ以上が用いられ、その配合量には特に限定はないが、好ましくはゴム100重量部に対して、0.2～10重量部、更に好ましくは0.2～6重量部配合する。

このエチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系高飽和ゴムに所定量のエチレン性不飽和カルボン酸の金属塩と有機過酸化物を配合したゴム組成物には、例えばカーボンブラック、シリカなどの補強剤、トリアリルイソシアヌレート、メタクリル酸の高級エステル、フタル酸ジアリルエステル、*m*-フェニレンビスマレイミド、1,2-ポリブタジエンなどの架橋助剤、その他ゴム工業で一般的に用いられている可塑剤、オイル、老化防止剤、安定剤、接着剤、樹脂、加工助剤などの汎用の添加剤を適宜配合してもよい。

本発明では、三日月状の補強ゴムに対して、前記のエチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系高飽和ゴムにエチレン性不飽和カルボン酸の金属塩と有機過酸化物を配合したゴム組成物を使用する場合には、その補強ゴムとカーカスとの接着性を強固のものとするため、これら部材の間に、(a)天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、共役ジエン-芳香族ビニル共重合体ゴムから選ばれる少なくとも1種のジエン系ゴム50～85重量部（好ましくは50～70重量部）及び(b)共役ジエン単位の含有量が30重量%以下（好ましくは10～25重量%）であるエチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系高飽和ゴムを15～50重量部（好ましくは30～50重量部）の合計100重量部に、(c)エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩10～60重量部（好ましくは10～40重量部）と、(d)有機過酸化物0.3～10重量部（好ましくは1～7重量部）と、(e)アクリル基、メタクリル基又はアリル基を有し、かつ室温で液体である共架橋剤3～50重量部（好ましくは5～30重量部）を配合してなるゴム組成物を配置することが好ましい。

前記接着性ゴム組成物における(e)の共架橋剤として用いられるものとしては、例えばメタクリル酸エステル、トリアリルイソシアヌレート、メタクリル酸もしくはアクリル酸の金属塩、フタル酸ジアリルエステル及び1,2-ポリブタジエンなどが挙げられる。

本発明における前記接着性ゴム組成物において、まず、(b)共役ジエン単位の含有量が30%以下であるエチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系高飽和ゴムと(c)エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩を混合し、次いで、この組成物と(a)ジエン系ゴム及びその他の(d)有機過酸化物、(e)共架橋剤などを配合する工程（2段混合方法）を採ると、接着性ゴム組成物の加工性と接着性が

改良される。

前記接着性ゴム組成物には、一般的にゴムに配合される配合剤、例えばカーボン、シリカ等の補強剤、老化防止剤、可塑剤、加工助剤、樹脂、接着剤、架橋助剤、加硫助剤、加硫促進剤、粘着付与剤などの汎用の添加剤を適宜配合してもよい。

本発明のランフラット性能を有する空気入りタイヤの補強ゴムとカーカスとの間に前記の接着性ゴム組成物を配置する場合には、その接着ゴム層の厚さは0.2～1.5 mmとすることが好ましく、0.5～1.0 mmが更に好ましい。この範囲の厚さとすることにより、安全タイヤの軽量化が図られると共に、所期の優れたランフラット性能が得られる。

実施例

以下、実施例及び比較例によって本発明を説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

試験タイヤの作製

以下の表Ⅰ～表Ⅲに示す各配合組成 a ～ g を用いて、表Ⅳに示す所定の配合、厚さの補強ライナー及びインナーライナー層を形成し、これらを通常の所定の配置関係に配置、接着して、タイヤサイズ 245 / 45 Z R 17 のランフラットタイヤを作製し、各試験タイヤとした。

試験方法

- 1) ランフラット走行試験： 試験タイヤを排気量 2500 cc の F R 乗用車の前輪右側に取り付け、空気圧 0 k P a の状態で周回路を速度 90 k m で反時計回りに走行し、タイヤが故障して走行不能となるまでの走行距離を、参考例のタイヤを 100 とした指数で表す。数字が大きい方がランフラット走

行距離が優れていることを示す。

- 2) ライナー剥がれ故障： 走行試験後に、タイヤの内面故障を目視で観察し、3段階で評価する。A：殆ど剥がれなし、B：周上の一部に剥がれ故障あり、C：タイヤ全周に渡って剥がれ故障あり。

表I: インナーライナーゴムの配合

原料名	商品名	メーカー	配合 a (重量部)	配合 b (重量部)
天然ゴム	TSR20	—	20	—
臭素化ブチルゴム	Bromobutyl 2255	エクソンモービルケミカル	80	—
Br-IPMS	EXXPRO 89-4	エクソンモービルケミカル	—	100
PA 6/66	ウベナイロン 5033B	宇部興産	—	30
PA 11	リルサン BESN 0 TL	アトフィナジャパン	—	40
MAH-EEA	HPR AR201	三井デューボンポリケミカル	—	10
カーボンブラック	ダイアブブラックE	中部カーボン	60	—
酸化亜鉛	亜鉛華#3	正同化学	4	0.2
ステアリン酸	ビーズステアリン酸	花王	1	0.6
ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛	正同化学	—	0.3
アロマオイル	エキストラクト4号S	昭和シェル石油	5	—
可塑剤	BM-4	大八化学工業	—	10
老化防止剤	Irganox 1098	チバ・スペシヤリテイケミカルズ	—	0.5
老化防止剤	沃化第一銅	日本化学産業	—	0.1
硫黄	クリステックスHSOT20	フレクシス	1	—
促進剤	ノクセラーNS-F	大内新興化学	1	—

表Ⅱ：粘接着剤配合

原料名	商品名	メーカー	配合 c (重量部)	配合 d (重量部)
ESBS	エポフレンド A1020	ダイセル化学工業	50	—
MAH-SBS	タフブレン 912	旭化成工業	—	40
SBS	タフブレン A	旭化成工業	50	60
テルペン樹脂	YSレジン TRI05	ヤスハラケミカル	50	60
有機過酸化物	パーカドックス14/40	火薬アクゾ	1	1

表Ⅲ：補強ゴム、接着ゴム配合

原料名	商品名	メーカー	配合 e (重量部)	配合 f (重量部)	配合 g (重量部)
天然ゴム	TSR20	—	50	10	60
ポリブタジエンゴム	Nipol BR-1220	日本ゼオン	50	30	—
水素化NBR	Zetpol 2030L	日本ゼオン	—	60	40
メタクリル酸亜鉛	R-20S	浅田化学	—	60	40
カーボンブラック	シースト300	東海カーボン	45	—	30
酸化亜鉛	亜鉛華#3	正同化学	5	5	5
ステアリン酸	ビーズステアリン酸	花王	1.5	1	1
老化防止剤	ノクラック6C	大内新興化学	2	0.5	0.5
老化防止剤	ナウガード445	ユニロイヤル	—	1.5	1.5
硫黄	クリスデックスHSOT20	フレキシス	6	—	—
促進剤	ノクセラ—NS-F	大内新興化学	2	—	—
有機過酸化物	パーカドックス14/40	火薬アクト	—	4	3

実施例 1 ～ 4、参考例及び比較例 1 ～ 2

結果を、以下の表Ⅳに示す。

表IV

	参考例	実施例1	比較例1	実施例1	比較例2	実施例2	比較例3	実施例4
インナーライナー配合(表I)	配合a	配合b	配合b	配合b	配合a	配合b	配合b	配合b
粘着剤配合(表II)	—	配合c	配合c	配合c	—	配合c	配合c	配合d
補強ゴム層配合(表III)	配合e	配合e	配合e	配合f	配合f	配合f	配合f	配合f
接着ゴム配合(表III)	—	—	—	配合g	配合g	配合g	配合g	配合g
補強ライナー硬度(JIS A硬度)	78	78	78	83	83	83	83	83
補強ライナー最大厚さ(mm)*1	12	12	10	12	10	9	9	9
インナーライナー層厚さ(mm)	1.2	0.15	0.15	0.15	1.2	0.15	0.15	0.15
タイヤ重量(kg)	13.4	12.7	12.3	12.6	13.0	12.0	12.0	12.0
ランフラット走行距離(指数)	100	140	53	227	104	110	106	106
ライナー剥がれ故障(3段階評価)	C	A	A	A	B	A	A	A

(註) *1: 接着ゴム層 (0.5mm) を含んだ厚さ

産業の利用可能性

上記表Ⅳの結果より明らかなように、本発明の配合組成のインナーライナー、補強ゴム層、粘接着剤及び接着ゴムを用いた空気入りタイヤは、タイヤ重量が大幅に減少できる上に、ランフラット性能が大きく改善される。

請 求 の 範 囲

1. サイド部に三日月状の補強ゴム層を備えたタイヤにおいて、インナーライナーを (A) 空気透過係数が $100 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下でヤング率が 500 MPa 超の少なくとも1種の熱可塑性樹脂と、(B) 空気透過係数が $50 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以上でヤング率が 500 MPa 以下の少なくとも1種のエラストマー成分を、全ポリマー成分に対しそれぞれ30重量%以上含み、かつ空気透過係数が $100 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下である熱可塑性エラストマー組成物で構成したランフラット性能を有する空気入りタイヤ。

2. 前記熱可塑性樹脂 (A) がポリアミド系樹脂であり、前記エラストマー成分 (B) がイソプチレン系ゴム又はその変成物である請求項1に記載の空気入りタイヤ。

3. 前記熱可塑性エラストマー組成物で構成したインナーライナーと、カーカス及び補強ゴム層を、カルボキシ基、エポキシ基又はイソシアネート基を有するポリマー30重量部以上と、スチレン-ブタジエーン-スチレン系共重合体もしくはスチレン-イソプレン-スチレン系共重合体又はそれらの部分水添物との合計100重量部に、粘着付与樹脂20～150重量部を配合した粘接着剤で加硫接着させた請求項1に記載のランフラット性能を有する空気入りタイヤ。

4. 前記粘着付与樹脂がテルペン系樹脂もしくはその誘導体又はそれらの変成物である請求項3に記載の空気入りタイヤ。

5. サイド部の三日月状の補強ゴムを、共役ジエン単位の含有量が30重量%以下であるエチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系

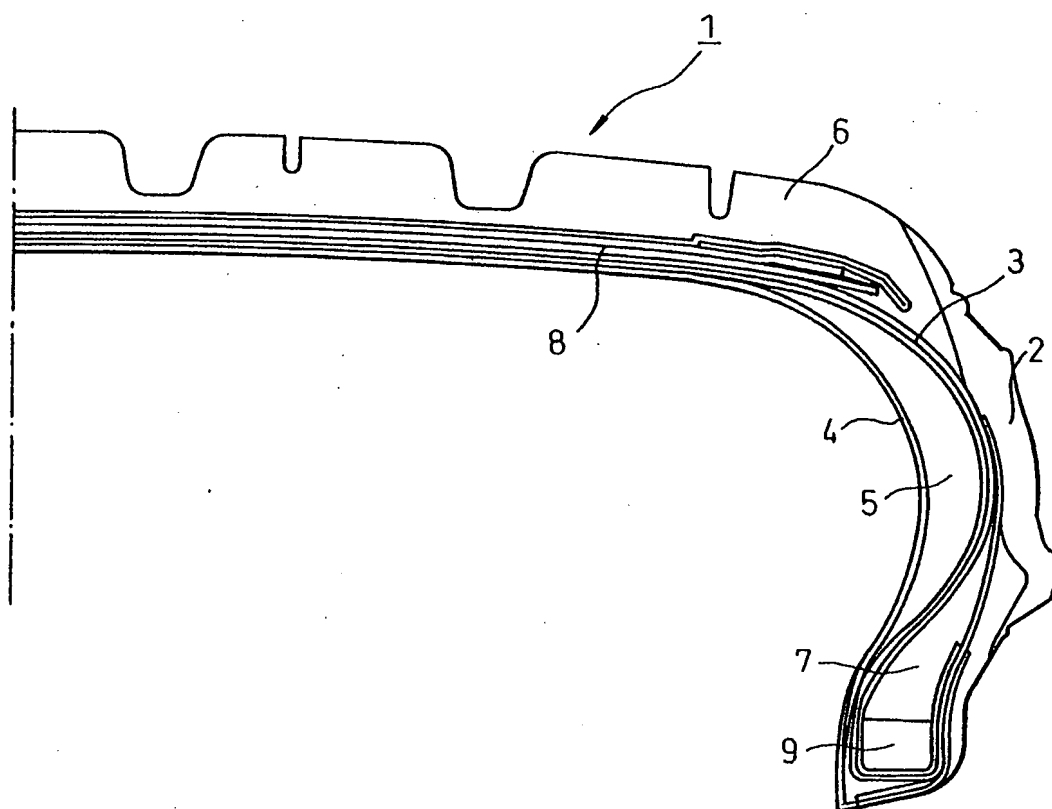
高飽和ゴム 40 重量部以上を含むゴムの合計ゴム量 100 重量部に
対し、エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩 120 重量部以下と、
有機過酸化物とを配合したゴム組成物で構成した請求項 1～4 のい
ずれか 1 項に記載のランフラット性能を有する空気入りタイヤ。

6. 前記エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩がアクリル酸亜鉛
又はメタクリル酸亜鉛である請求項 5 に記載の空気入りタイヤ。

7. 三日月状の補強ゴムとカーカスとの間に、天然ゴム、ポリイ
ソプレンゴム、ポリブタジエンゴム及び共役ジエンー芳香族ビニル
共重合体ゴムからなる群から選ばれた少なくとも 1 種のジエン系ゴ
ム 50～85 重量部及び共役ジエン単位の含有量が 30 重量%以下
であるエチレン性不飽和ニトリルー共役ジエン系高飽和ゴム 15～
50 重量部の合計ゴム量 100 重量部に、エチレン性不飽和カルボ
ン酸の金属塩 10～60 重量部と、有機過酸化物 0.3～10 重量
部と、アクリル基、メタクリル基又はアリル基を有し、かつ室温で
液体である共架橋剤 5～50 重量部とを含むゴム組成物を配置した
請求項 5 又は 7 に記載のランフラット性能を有する空気入りタイヤ
。

8. 前記エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩がアクリル酸亜鉛
又はメタクリル酸亜鉛である請求項 7 に記載の空気入りタイヤ。

Fig.1



International application No.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 722850 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 24 July, 1996 (24.07.96), Claims 1 to 3 & JP 8-259741 A Claims; examples & US 6079465 A & DE 69602286 T & JP 8-216610 A & JP 8-217922 A & JP 8-217923 A	1, 2 3-8
X Y	EP 969039 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 05 January, 2000 (05.01.00), Claims 1, 2, 5; examples & JP 11-199713 A Claims; examples & WO 99/36471 A1 & US 2001/0018492 A1	1, 2 3-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 December, 2002 (03.12.02)

Date of mailing of the international search report	17 December, 2002 (17.12.02)
--	------------------------------

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer _____

Facsimile No.

Telephone No. _____

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08886

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-010779 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 19 January, 1999 (19.01.99), Full text (particularly, Claims; column 7, line 11 to column 8, line 7) (Family: none)	3, 4
Y	EP 943656 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 22 September, 1999 (22.09.99), Claims 8, 11 & JP 11-100463 A Full text & WO 99/16823 A1	5-8
A	EP 857761 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 12 August, 1998 (12.08.98), Full text & WO 97/16485 A1 & KR 272125 B & WO 97/45489 A1 & DE 19681101 T & JP 10-016137 A & JP 9-124848 A & JP 10-025375 A & JP 9-143366 A & JP 10-036571 A & JP 9-314752 A & JP 10-086605 A & JP 9-316344 A & JP 10-114840 A & US 5910544 A & US 6062283 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B60C5/14, 17/00, 1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B60C5/14, 17/00, 1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 722850 A1 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 1996.07.24, Claims 1-3	1, 2
Y	& JP 8-259741 A, 特許請求の範囲, 実施例 & US 6079465 A & DE 69602286 T & JP 8-216610 A & JP 8-217922 A & JP 8-217923 A	3-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.12.02

国際調査報告の発送日

17.12.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 浩

(NAKAMURA, Hiroshi)

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

4F

9732

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 969039 A1 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 2000. 01. 05, Claims 1, 2, 5, EXAMPLES	1, 2
Y	&JP 11-199713 A, 特許請求の範囲, 実施例 &WO 99/36471 A1 &US 2001/0018492 A1	3-8
Y	JP 11-010779 A (横浜ゴム株式会社) 1999. 01. 19, 文献全体 (特に、特許請求の範囲, 第7欄 第11行-第8欄第7行) (ファミリーなし)	3, 4
Y	EP 943656 A1 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 1999. 09. 22, Claims 8, 11 &JP 11-100463 A, 文献全体 &WO 99/16823 A1	5-8
A	EP 857761 A1 (YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 1998. 08. 12, 文献全体 &WO 97/16485 A1 &KR 272125 B &WO 97/45489 A1 &DE 19681101 T &JP 10-016137 A &JP 9-124848 A &JP 10-025375 A &JP 9-143366 A &JP 10-036571 A &JP 9-314752 A &JP 10-086605 A &JP 9-316344 A &JP 10-114840 A &US 5910544 A &US 6062283 A	1-8